

## Organisches Elektrolumineszenzelement

Organische und metallorganische Verbindungen finden Einsatz als funktionelle Materialien in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können. Bei den auf organischen Komponenten basierenden organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios mit "organischem Display" der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Dennoch sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Hier ist nicht nur die Entwicklung der metallorganischen Verbindungen selbst von Bedeutung, sondern vor allem auch von weiteren speziell hierfür benötigten Materialien, wie beispielsweise Matrix- oder Lochblockiermaterialien.

Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Drucktechniken aufeinander aufgebracht werden. Für phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzvorrichtungen sind diese Schichten im Einzelnen:

1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolie);
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO);
3. Lochinjektionsschicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren;

4. Lochtransportschicht(en) (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf Basis von Triarylaminderivaten, z. B. 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di-(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidin (NPB) als zweite Schicht;
  5. Emissionsschicht(en) (Emission Layer = EML): üblicherweise bei phosphoreszierenden Devices aus einem Matrixmaterial, z. B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP), das mit einem Phosphoreszenzfarbstoff, z. B. Tris(phenylpyridyl)-iridium ( $\text{Ir(PPy)}_3$ ) oder Tris(2-benzothiophenylpyridyl)-iridium ( $\text{Ir(BTP)}_3$ ), dotiert ist;
  6. Lochblockierschicht (Hole Blocking Layer = HBL): üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-hydroxychinolino)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) ( $\text{BALq}$ );
  7. Elektronentransportschicht (Electron Transport Layer = ETL): meist auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxychinolinat ( $\text{AlQ}_3$ );
  8. Elektroneninjektionsschicht (Electron Injection Layer = EIL, auch Isolatorschicht = ISL genannt): dünne Schicht aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B.  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaF}$ ;
  9. Kathode: in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit, z. B. Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In, Mg/Ag.
- Je nach Deviceaufbau können auch mehrere dieser Schichten zusammenfallen, bzw. es muss nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein.

Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen, um hochwertige Vollfarbanwendungen zu ermöglichen:

1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch zu gering, so dass bislang nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
2. Aus der kurzen Lebensdauer ergibt sich ein Folgeproblem: Gerade für Vollfarbanwendungen ("full-colour displays") ist es besonders schlecht, wenn die einzelnen Farben unterschiedlich schnell altern, wie es derzeit der Fall ist. Dies führt dazu, dass sich schon vor Ende der Lebensdauer (die in der Regel durch einen Abfall auf 50 % der Anfangshelligkeit definiert ist) der Weißpunkt deutlich verschiebt, d. h. die Farbtreue der Darstellung im Display wird schlechter. Um dies zu umgehen, definieren einige Displayhersteller die Lebensdauer als 70 % oder 90 % Lebensdauer (d. h. Abfall der Anfangshelligkeit auf 70 % bzw. auf 90 % des Anfangswerts). Dies führt jedoch dazu, dass die Lebensdauer noch kürzer wird.
3. Die Alterungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Spannung einher. Dieser Effekt macht spannungsgetriebene organische Elektrolumineszenz-

vorrichtungen schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber in diesem Fall aufwändiger und teurer.

4. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs recht hoch und muss daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern.
5. Die Effizienz, insbesondere die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W), von phosphoreszierenden OLEDs ist zwar akzeptabel, aber auch hier sind immer noch Verbesserungen erwünscht.
6. Der Aufbau der OLEDs ist durch die Vielzahl organischer Schichten komplex und technologisch aufwändig; eine Reduktion der Schichtenanzahl ist für die Produktion wünschenswert, um die Anzahl der Produktionsschritte zu verringern, dadurch die Technologie zu vereinfachen und die Produktionssicherheit zu erhöhen.

Die oben genannten Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs notwendig.

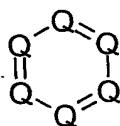
Bei phosphoreszierenden OLEDs wird üblicherweise eine Lochblockierschicht (HBL) folgend auf die Emitterschicht zur Steigerung der Effizienz und Lebensdauer verwendet. Diese Devicestrukturen werden meist nach dem Kriterium der maximalen Effizienz optimiert. Dabei kommt häufig BCP (Bathocuproin) als Lochblockiermaterial (HBM) zum Einsatz, womit sehr gute Effizienzen erzielt werden (D. F. O'Brien *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 442), allerdings mit dem entscheidenden Nachteil, dass die Lebensdauer der OLEDs mit BCP stark eingeschränkt ist. T. Tsutsui *et al.* (*Japanese J. Appl. Phys.* **1999**, 38, L1502) geben als Grund für die schlechte Lebensdauer die geringe Stabilität von BCP an, so dass diese Devices nicht in hochwertigen Displays Verwendung finden können. Ein weiteres Lochblockiermaterial ist Bis-(2-methyl-8-hydroxychinolato)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) (BALq). Damit konnte die Stabilität und Lebensdauer der Devices deutlich verbessert werden, allerdings mit dem Nebeneffekt, dass die Quanteneffizienz der Devices mit BALq ca. 40 % niedriger ist als mit BCP (T. Watanabe *et al.*, *Proc. SPIE* **2001**, 4105, 175). Kwong *et al.* (*Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 162) erzielten damit Lebensdauern von 10000 h bei 100 cd/m<sup>2</sup> mit Tris(phenylpyridyl)iridium(III). Allerdings zeigte dieses Device nur eine Effizienz von 19 cd/A, was weit hinter dem Stand der Technik zurückliegt. Somit sind mit BALq zwar gute Lebensdauern möglich, insgesamt ist es jedoch kein zufriedenstellendes Lochblockiermaterial, da die erreichte Effizienz zu niedrig ist.

Aus dieser Beschreibung geht klar hervor, dass die bislang verwendeten Lochblockiermaterialien (HBM), wie z. B. BCP oder BALq, zu unbefriedigenden Nebeneffekten führen. Es besteht also weiterhin ein Bedarf an Lochblockiermaterialien, die in OLEDs zu guten Effizienzen führen, gleichzeitig aber auch zu hohen Lebensdauern. Es wurde nun überraschend gefunden, dass OLEDs, die bestimmte – im Folgenden aufgeführte – Heterocyclen, insbesondere Diazine und Triazine, als Lochblockiermaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Lochblockiermaterialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und gute Lebensdauern zu erhalten, was mit Materialien gemäß dem Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, dass mit den neuen Lochblockiermaterialien nicht notwendigerweise eine separate Elektronentransportschicht verwendet werden muss, was einen technologischen Vorteil darstellt, und dass dadurch zusätzlich die Betriebsspannungen deutlich gesenkt werden können, was einer höheren Leistungseffizienz entspricht.

Die Verwendung von Triazinen, Pyrimidinen, Pyrazinen und Pyridazinen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen als Emissions- oder Ladungstransportmaterial ist in der Literatur bereits beschrieben. Diese Materialien wurden als fluoreszierende Emittter bzw. in Kombination mit fluoreszierenden Emitttern beschrieben. US 6352791 und US 6225467 beschreiben Triazine, insbesondere speziell substituierte Triazine, als Elektronentransportmaterialien in OLEDs. A. Bacher *et al.* (*Inorg. and Org. Electroluminescence (Int. Workshop on Electroluminescence)* **1996**, 109-112) berichten eine dreifach höhere Effizienz, wenn zwischen AlQ<sub>3</sub> als Emittter und die Kathode Triazinderivate als Elektronentransportschicht eingebracht werden. Über die Lebensdauer wird keine Aussage gemacht. Pyrazine als Elektronentransportmaterialien werden beispielsweise beschrieben von T. Oyamada *et al.* (*Chem. Lett.* **2003**, 32, 388). Andererseits können substituierte Pyrimidin- und Triazinderivate auch als Lochtransportmaterialien in OLEDs eingesetzt werden (US 5716722). In JP 2002/212170 werden Triazinderivate als elektrofluoreszierende Verbindungen beschrieben, ebenso von J. Pang *et al.* (*J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 206). In JP 2003/282270 werden Phenylpyridin-Derivate in OLEDs beschrieben. Diese können, außer etlichen anderen Gruppen, auch Triazin, Pyrimidin, Pyrazin oder Pyridazin enthalten. Jedoch wird der positive Effekt dieser Verbindungen auf die Phenylpyridin-Einheiten zurückgeführt, und nicht auf das Triazin, Pyrimidin, Pyrazin oder Pyridazin, so dass diese Anmeldung als zufällige Offenbarung zu bewerten ist.

Aus dem oben zitierten Stand der Technik ist nicht ersichtlich, wie Diazin- und Triazinderivate sinnvoll in phosphoreszierenden OLEDs angewendet werden könnten, da diese Materialien sowohl als Elektronenleiter, wie auch als Lochleiter oder als (fluoreszierende) Emmitter beschrieben sind. Insbesondere ist in der Literatur von führenden Fachleuten auf dem Gebiet der phosphoreszierenden OLEDs beschrieben (R. C. Kwong, M. E. Thompson, S. R. Forrest *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 162), dass elektronenarme Heterocyclen, wie beispielsweise Triazine, als Lochblockiermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs zu sehr schlechten Lebensdauern, typischerweise im Bereich von weniger als 100 h bei Helligkeiten von 500 cd/m<sup>2</sup> führen, was weit hinter dem Stand der Technik zurückliegt. Daraus hätte ein Fachmann ableiten können, dass diese Kombination also ungeeignet ist, um eine technische Verbesserung zu erreichen. Dies lässt keineswegs vermuten, dass damit gute Ergebnisse erzielt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und eine Emissionsschicht, bestehend aus mindestens einem Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emmitter dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Emissionsschicht und die Kathode eine Lochblockierschicht eingebracht ist, die eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,



(Formel 1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der Maßgabe, dass mindestens zwei und maximal vier Q für Stickstoff stehen;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, NO<sub>2</sub>, CN, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, oder ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder

- polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen, oder ein über eine bivalente Gruppe -Z- gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;
- R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere Substituenten R<sup>1</sup> bzw. R<sup>1</sup> mit R auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, bevorzugt konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, der bevorzugt in Konjugation mit den beiden anderen Substituenten steht, wobei bevorzugt die Anzahl der Atome von Z, die die Gruppe gemäß Formel (1) und den aromatischen Rest verknüpfen, eine gerade Zahl beträgt, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können oder ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R<sup>1</sup> oder Halogen substituiert sein können;
- mit der Maßgabe, dass R kein substituiertes oder unsubstituiertes Phenylpyridin enthält.

Bevorzugt weist die Verbindung gemäß Formel (1) ein Molekulargewicht von mindestens 350 g/mol auf.

Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Arylgruppen bzw. Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- bzw. Heteroarylgruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit, wie beispielsweise sp<sup>3</sup>-hybridisierter C, O, N, etc. unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, etc. als aromatische Systeme verstanden werden.

Die OLED kann noch weitere Schichten enthalten, wie zum Beispiel Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Elektroneninjectionsschicht und/oder Elektronentransportschicht. Es sei allerdings darauf verwiesen, dass nicht notwendigerweise alle diese Schichten vorhanden sein müssen. So wurde

gefunden, dass erfindungsgemäße OLEDs, die in der Lochblockierschicht Verbindungen gemäß Formel (1) enthalten, weiterhin vergleichbar gute Effizienzen und Lebensdauern bei verringerter Betriebsspannung liefern, wenn keine separaten Elektroneninjektions- und Elektronentransportschichten verwendet werden. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Lochblockierschicht mindestens 50 % Verbindungen gemäß Formel (1), besonders bevorzugt mindestens 80 %, ganz besonders bevorzugt besteht diese nur aus Verbindungen gemäß Formel (1).

Bevorzugte Strukturen gemäß Formel (1) enthalten im Ring zwei oder drei Stickstoffatome. Es handelt sich dabei Diazine oder Triazine, also um Pyridazine (1,2-Diazine), Pyrimidine (1,3-Diazine), Pyrazine (1,4-Diazine), 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,5-Triazine. Besonders bevorzugt sind Pyrimidine oder Triazine, insbesondere 1,2,4- und 1,3,5-Triazine.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das Lochblockiermaterial auch mehr als eine solche Diazin- oder Triazineinheit enthalten kann.

Als besonders geeignete Lochblockiermaterialien haben sich Verbindungen erwiesen, die nicht planar aufgebaut sind. Während der Grundkörper (also der Sechsring des Diazins bzw. Triazins) immer planar aufgebaut ist, können entsprechende Substituenten (enthalten in R) für eine Abweichung der Gesamtstruktur von der Planarität sorgen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn mindestens einer der Substituenten R ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom (oder entsprechend auch Silicium, Germanium, Stickstoff, etc.) enthält, das dadurch näherungsweise tetraedrische (oder im Fall von Stickstoff pyramidale) Geometrie aufweist.

Bevorzugte Lochblockiermaterialien sind daher Verbindungen gemäß Formel (1), in denen mindestens ein Substituent R mindestens ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom enthält.

Um eine deutlichere Abweichung von der Planarität zu erreichen, ist es bevorzugt, wenn dieses  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatom ein sekundäres, tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom ist, besonders bevorzugt ist ein tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom, ganz besonders bevorzugt ist ein quartäres Kohlenstoffatom. Unter einem sekundären, tertiären oder quartären Kohlenstoffatom wird ein Kohlenstoffatom mit zwei, drei bzw. vier Substituenten ungleich Wasserstoff verstanden.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), die in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirobifluorenderivat, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat, ein 6,6- und/oder 12,12-di- oder tetrasubstituiertes Indenofluorenderivat, ein Triptycenderivat (bevorzugt verknüpft über die Position 9 und/oder 10) oder ein Tetraarylmethanderivat enthalten. Dabei kann die Diazin- bzw. Triazin- bzw. Tetrazineinheit beispielsweise auch in 9-Position des Fluorens bzw. in 6- und/oder 12-Position des Indenofluorens gebunden sein.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), die in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirobifluorenderivat enthalten.

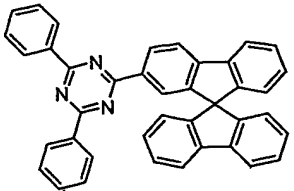
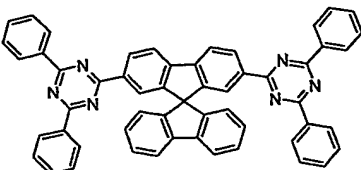
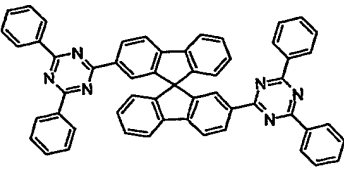
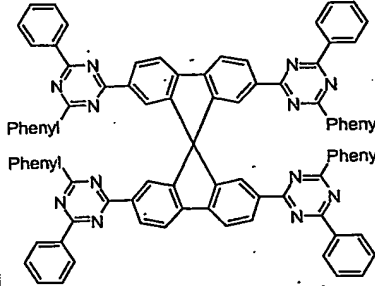
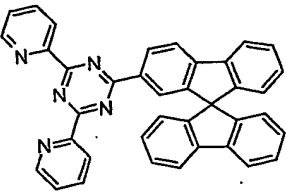
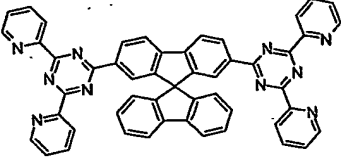
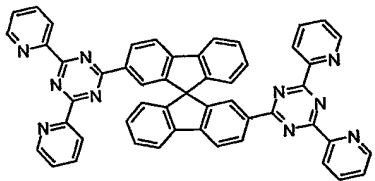
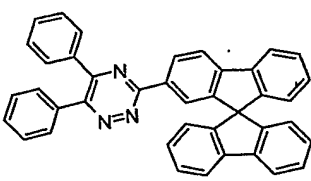
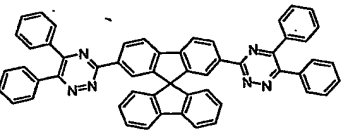
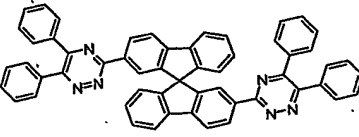
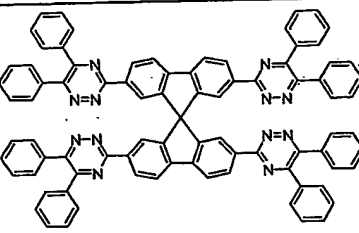
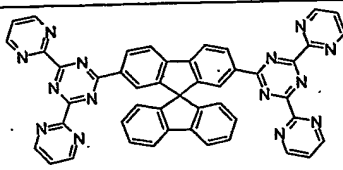
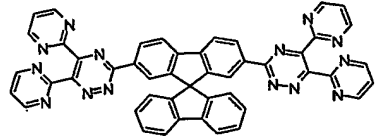
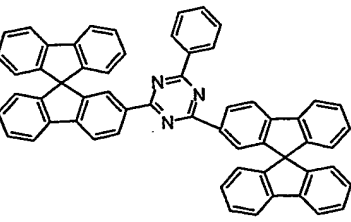
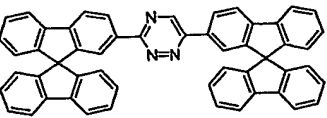
Die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) ist bevorzugt  $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ganz besonders bevorzugt  $> 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es hat sich gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur von Verbindungen, in denen mindestens einer der Reste R ein Spirobifluorenderivat enthält, meist in diesem Bereich liegen. Dies begründet die Bevorzugung dieser Materialien.

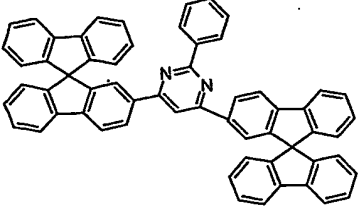
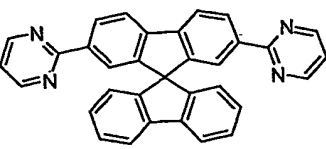
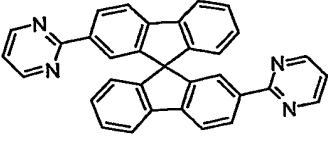
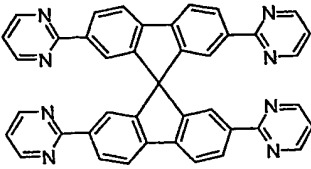
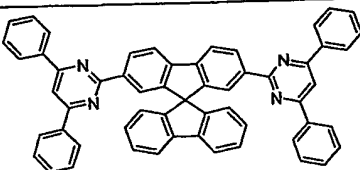
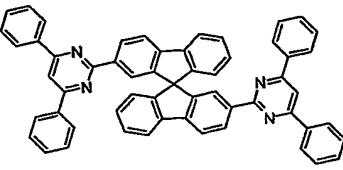
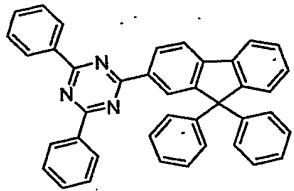
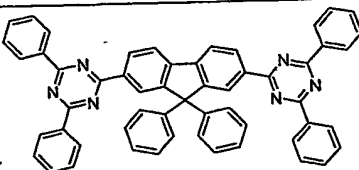
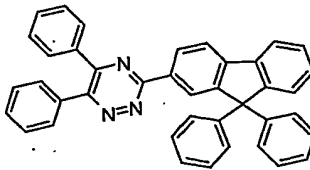
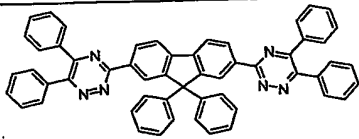
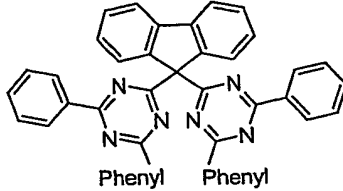
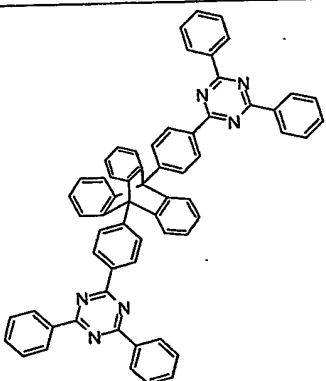
Es hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse (in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer) erzielt werden, wenn die Schichtdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt, bevorzugt 5 bis 30 nm.

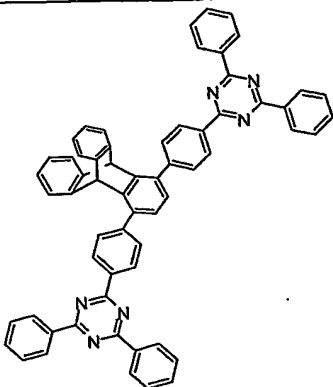
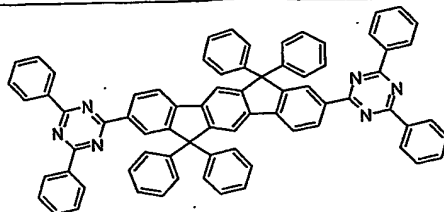
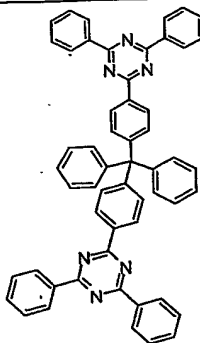
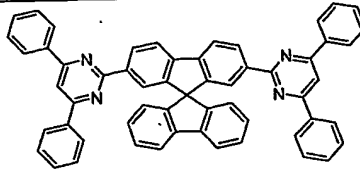
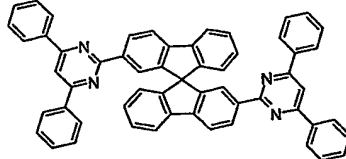
Weiterhin hat sich gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse, insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und Leistungseffizienz, erzielt werden, wenn zwischen der Lochblockierschicht und der Kathode bzw. der Elektroneninjectionsschicht keine separate Elektronentransportschicht eingebracht wird. Bevorzugt ist also eine erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtung, die keine Elektronentransportschicht enthält und in der die Lochblockierschicht direkt an die Elektroneninjectionsschicht bzw. die Kathode angrenzt. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP als Lochblockiermaterial ohne ETL deutlich kürzere Lebensdauern liefert.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele für Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Mögliche Substituenten an der Spirobifluoreneinheit bzw. den entsprechenden anderen Einheiten und auch mögliche weitere Substituenten am Triazin sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen mit ähnlichen Lochblockiermaterialien herstellen.



		
Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
		
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
		
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15

		
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
		
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
		
Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24
		
Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27

		
Beispiel 28	Beispiel 29	
		
Beispiel 30	Beispiel 31	Beispiel 32

Die Matrix für den phosphoreszierenden Emitter ist bevorzugt ausgewählt aus den Klassen der Carbazole, z. B. gemäß WO 00/057676, EP 1202358 und WO 02/074015, der Ketone und Imine, z. B. gemäß WO 04/093207, der Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Phosphinselenide, der Phosphazene, der Sulfone, der Sulfoxide, z. B. gemäß DE 10330761.3, der Silane, der polypodalen Metallkomplexe, z. B. gemäß WO 04/081017, oder der Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen, z. B. gemäß EP 676461 und WO 99/40051; besonders bevorzugt sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen.

Der phosphoreszierende Emitter ist bevorzugt eine Verbindung, die mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

Besonders bevorzugt enthält der phosphoreszierende Emitter mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80, ganz besonders bevorzugt Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium, z. B. gemäß WO 98/01011, US 02/0034656, US 03/0022019, WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645,

EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 03/040257, WO 03/084972 und WO 04/026886.

Bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet. Dabei werden die niedermolekularen Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft.

Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die niedermolekularen Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht.

Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren, wie z. B. Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahl-Druck), beschichtet.

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, die BALq als HBL enthalten.
2. Die Lebensdauer entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen, die BCP als HBL enthalten. Dadurch erhält man Vorrichtungen, deren Lebensdauer und Effizienz vergleichbar sind mit den besten Werten gemäß Stand der Technik und in denen nicht nur eine der beiden Eigenschaften gute Ergebnisse liefert, wie dies mit BALq oder BCP der Fall ist.
3. Die Betriebsspannungen sind in erfindungsgemäßen Vorrichtungen niedriger als in Vorrichtungen gemäß Stand der Technik.
4. Der Schichtaufbau kann vereinfacht werden, weil keine separate Elektronentransportschicht verwendet werden muss. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP statt Triazin ohne Elektronentransportschicht deutlich schlechtere Lebensdauern und Effizienzen liefert.
5. Wenn keine Elektronentransportschicht verwendet wird, ergibt sich ein weiterer Vorteil: Die Betriebsspannungen sind hier wesentlich geringer; dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz erheblich. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da

dieselbe Devicestruktur mit BA1q statt Triazin in kaum verringerter Betriebsspannung resultiert.

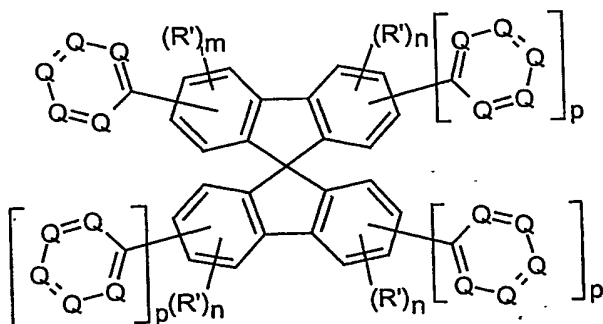
6. Der Produktionsaufwand wird ohne Verwendung einer Elektronentransportschicht ebenfalls geringer. Dies ist ein erheblicher technologischer Vorteil im Produktionsprozess, da bei der herkömmlichen Herstellungsweise für jede organische Schicht ein separates Segment der Aufdampfanlage benötigt wird.

Details zu den hier gemachten Angaben finden sich in den unten beschriebenen Beispielen.

Im vorliegenden Anmeldetext und in den folgenden Beispielen wird auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, das entsprechende erfindungsgemäße Design auch für andere, verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige weitere Anwendungen zu nennen, zu verwenden. Diese sind also auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Spirobifluorene, die mit Triazinen substituiert sind, sind neu und somit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind also weiterhin Verbindungen gemäß Formel (2), enthaltend mindestens eine Spirobifluoreneinheit, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Triazineinheit an das Spirobifluoren gebunden ist,



Formel (2)

wobei R und R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung haben, wie oben unter Formel (1) definiert und die weiteren Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der Maßgabe, dass drei Q für Stickstoff und zwei Q für CR stehen;
- R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R oder F, Cl, Br, I, B(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn p = 1 ist;
- p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

Bei der Triazineinheit kann es sich erfindungsgemäß um 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,5-Triazin handeln. Dabei können auch verschiedene Triazinderivate in einer Verbindung enthalten sein. Bevorzugt handelt es sich bei allen in einer Verbindung enthaltenen Triazinen um das gleiche Triazinderivat. Besonders bevorzugt handelt es sich um 1,3,5-Triazin oder um 1,2,4-Triazin.

Die Verknüpfung der Triazineinheit mit dem Spirobifluoren erfolgt bevorzugt in Position 2 (bzw. 2', 7 oder 7'), also in *para*-Position zur Phenyl-Phenyl-Verknüpfung des Spirobifluorens.

In bevorzugten Strukturen gemäß Formel (2) gilt für die Symbole und Indizes Folgendes:

- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 30 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;
- die weiteren Symbole und Indizes sind wie oben unter Formel (1) und (2) definiert.

In besonders bevorzugten Strukturen gemäß Formel (2) gilt für die Symbole und Indizes Folgendes:

- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 10 aromatischen C-Atomen, die

durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R, wie oben definiert, substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können, oder Br, I oder B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;

m ist gleich 0;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

die weiteren Symbole und Indizes sind wie oben unter Formel (1) und (2) definiert.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (2), in denen zwei Triazin-Einheiten vorhanden sind, die beide an dieselbe Fluoren-Untereinheit des Spirobifluorens gebunden sind, bevorzugt in Position 2 und 7.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (2) können beispielsweise auch als Comonomere zur Erzeugung entsprechender Polymere oder auch als Kern von Dendrimeren Verwendung finden. Dafür eignen sich besonders Verbindungen gemäß Formel (2), die entsprechende Funktionalitäten enthalten, die sich zur Folgereaktion eignen, wie beispielsweise Halogene, insbesondere Brom und Iod, oder Boronsäuren oder entsprechende Derivate. So können diese Verbindungen u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP 707020 oder EP-A-894107), Poly-indenofluorene (z. B. gemäß WO 04/041901 oder EP 03014042.0) oder Poly-dihydrophenanthrene (z. B. gemäß DE 10337346.2) einpolymerisiert werden. Diese Polymere oder Dendrimere können als Lochblockiermaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden.

Weiterhin können die Materialien gemäß Formel (2) auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten Lochblockiermaterialien gemäß Formel (2) umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gem. SUZUKI oder mit Aminen gem. HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (2) oder auch Polymeren oder Dendrimeren, die diese Verbindungen enthalten, in elektronischen Vorrichtungen. Ebenso Gegenstand der Erfindung sind elektronische Vorrichtungen, wie zum Beispiel organische Leuchtdioden, organische Solarzellen, organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen oder organische Laserdioden, die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (2) oder ein entsprechendes Polymer oder Dendrimer enthalten.

Die Herstellung der OLEDs erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation zur Optimierung der Effizienz bzw. der Farbe) angepasst wurde. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen wurde als Lochblockierschicht eine Verbindung gemäß Formel (1) verwendet und optional die Elektronentransportschicht weggelassen. Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können wie beispielsweise in DE10330761.3 beschrieben dargestellt werden.

#### **Beispiele:**

Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH (Kaliumfluorid (sprühgetrocknet), Tri-*tert*-butylphosphin, Palladium(II)acetat) bezogen. 3-Chlor-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin wurde von SYNCEM OHG bezogen. 2',7'-Di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bisboronsäureglycolester wurde nach WO 02/077060 und 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin wurde nach US 5438138 dargestellt. Spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycolester) wurde analog zu WO 02/077060 dargestellt.

#### **Beispiel 1: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2',7'-di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren (TRI1)**

28.4 g (50.0 mmol) 2',7'-Di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bisboronsäureglycolester, 29.5 g (110.0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 44.6 g (210.0 mmol) Trikaliumphosphat wurden in 500 mL Toluol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 913 mg (3.0 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin und dann 112 mg (0.5 mmol) Palladium(II)acetat gegeben, und die Reaktionsmischung wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wurde die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Toluol und aus Dichlormethan / *iso*-Propanol umkristallisiert und abschließend im



Hochvakuum ( $p = 5 \times 10^{-5}$  mbar,  $T = 385$  °C) sublimiert. Die Ausbeute betrug 39.9 g (44.8 mmol), entsprechend 89.5 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 8.89 (m, 2H), 8.65 (m, 8H), 8.14 (m, 2H), 8.06 (m, 2H), 7.86 (m, 2H), 7.61-7.50 (m, 12H), 7.47 (m, 2H), 6.79 (m, 2H), 1.16 (s, 18 H).

**Beispiel 2: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TRI2)**

Durchführung analog Beispiel 1, wobei 2',7'-Di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycolester) durch 22.8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 32.3 g (41.5 mmol), entsprechend 82.9 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 8.90 (m, 2H), 8.64 (m, 8H), 8.14 (m, 2H), 8.09 (m, 2H), 8.01 (m, 2H), 7.61-7.49 (m, 12H), 7.45 (m, 2H), 7.15 (m, 2), 6.86 (m, 2H).

**Beispiel 3: Synthese von 2,7-Bis(5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2',7'-di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren (TRI3)**

Durchführung analog Beispiel 1, wobei das 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin durch 3-Chlor-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 41.0 g (46.0 mmol), entsprechend 92.0 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 8.74 (m, 2H), 8.12 (m, 4H), 7.75 (m, 2H), 7.59 (m, 4H), 7.53 (m, 4H), 7.45-7.30 (m, 14H), 6.76 (m, 2H) 1.14 (s, 18 H).

**Beispiel 4: Deviceaufbau**

Die folgenden Beispiele zeigen die Ergebnisse verschiedener OLEDs, sowohl mit Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) wie auch mit BCP und BAQ als Vergleichsmaterialien. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien und Schichtdicken (außer der HBLs) waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Gemäß dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden phosphoreszierende OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT (HIL)	60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen als Baytron P von H. C. Störck; Poly-(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen))
NaphDATA (HTL)	20 nm (aufgedampft; bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenylamino)-triphenylamin)
S-TAD (HTL)	20 nm (aufgedampft; hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren)
(EML)	30 nm (aufgedampft); 10 % IrPPy in Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton als Matrixmaterial
(HBL)	Materialien und Schichtdicken siehe Beispiele in Tabelle 1

AlQ<sub>3</sub> (ETL) nicht in allen Devices vorhanden (siehe Tabelle 1); wenn vorhanden: aufgedampft (bezogen von SynTec; Tris(8-hydroxychinolato)aluminium(III))

Ba-Al (Kathode) 3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> auf die Hälfte abgesunken ist.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der erfindungsgemäßen OLEDs und einiger Vergleichsbeispiele (mit BCP und BA1q) zusammengefasst (Beispiele 5 bis 8). In der Tabelle ist lediglich die Lochblockierschicht (Zusammensetzung und Schichtdicke) aufgeführt. Die anderen Schichten entsprechen dem oben genannten Aufbau. In Beispiel 5 wird **TRI1** zusammen mit einer ETL verwendet, in Beispiel 6 ohne ETL. In Beispiel 7 wird **TRI2** zusammen mit einer ETL verwendet, in Beispiel 8 ohne ETL.

Die oben bzw. in der Tabelle 1 verwendeten Abkürzungen entsprechen den folgenden Verbindungen:

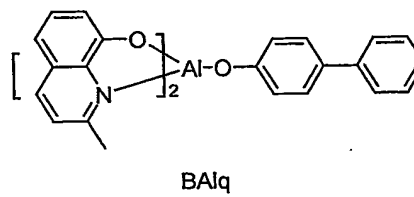
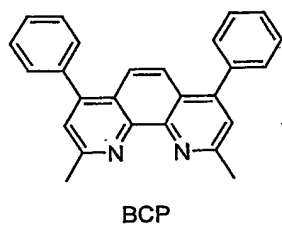
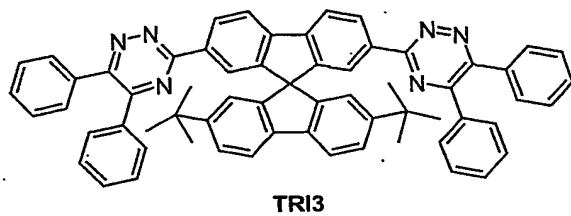
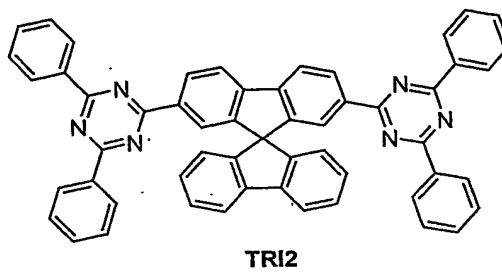
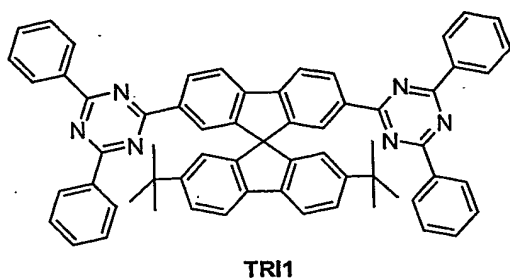
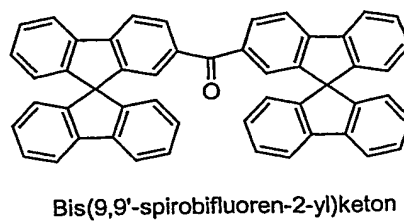
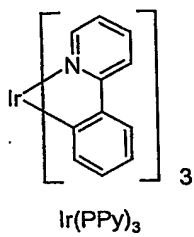


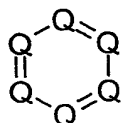
Tabelle 1:

Beispiel	HBL	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 100 cd/m <sup>2</sup>	Leistungseff. (lm/W) bei max. Effizienz	CIE (x, y)	Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm <sup>2</sup>
Beispiel 5a	TRI1 (10 nm)	AlQ <sub>3</sub> (20 nm)	33.5	4.3	22.1	0.39 / 0.57	780
Beispiel 5b (Vergleich)	BAlq (10 nm)	AlQ <sub>3</sub> (20 nm)	25.2	5.7	14.8	0.39 / 0.57	510
Beispiel 5c (Vergleich)	BCP (10 nm)	AlQ <sub>3</sub> (20 nm)	32.6	4.8	18.2	0.39 / 0.57	360
Beispiel 6a	TRI1 (20 nm)	—	34.2	2.7	41.4	0.38 / 0.58	310
Beispiel 6b (Vergleich)	BAlq (20 nm)	—	24.8	5.2	14.7	0.39 / 0.58	240
Beispiel 6c (Vergleich)	BCP (20 nm)	—	16.7	4.8	8.7	0.32 / 0.62	80
Beispiel 7a	TRI2 (10 nm)	AlQ <sub>3</sub> (20 nm)	30.9	4.0	19.2	0.39 / 0.58	770
Beispiel 7b (Vergleich)	s. Beispiel 5b und 5c						
Beispiel 8a	TRI2 (20 nm)	—	32.9	2.9	33.8	0.38 / 0.58	320
Beispiel 8b (Vergleich)	s. Beispiel 6b und 6c						

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass phosphoreszierende OLEDs, die Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (2) enthalten, hohe Effizienzen bei gleichzeitig langen Lebensdauern und niedrigen Betriebsspannungen aufweisen, wie man leicht den Beispielen aus Tabelle 1 entnehmen kann. Insbesondere ohne Verwendung einer Elektronentransportschicht werden sehr niedrige Betriebsspannungen und sehr hohe Leistungseffizienzen erhalten.

## Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und eine Emissionsschicht, bestehend aus mindestens einem Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emitter dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Emissionsschicht und die Kathode eine Lochblockierschicht eingebracht ist, die eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,



(Formel 1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der Maßgabe, dass mindestens zwei und maximal vier Q für Stickstoff stehen;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, NO<sub>2</sub>, CN, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, oder ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen; oder ein über eine bivalente Gruppe -Z- gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;
- R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere Substituenten R<sup>1</sup> bzw. R<sup>1</sup> mit R auch ein weiteres

mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, bevorzugt konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, der bevorzugt in Konjugation mit den beiden anderen Substituenten steht, wobei bevorzugt die Anzahl der Atome von Z, die die Gruppe gemäß Formel (1) und den aromatischen Rest verknüpfen, eine gerade Zahl beträgt, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können oder ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R<sup>1</sup> oder Halogen substituiert sein können;

mit der Maßgabe, dass R kein substituiertes oder unsubstituiertes Phenylpyridin enthält.

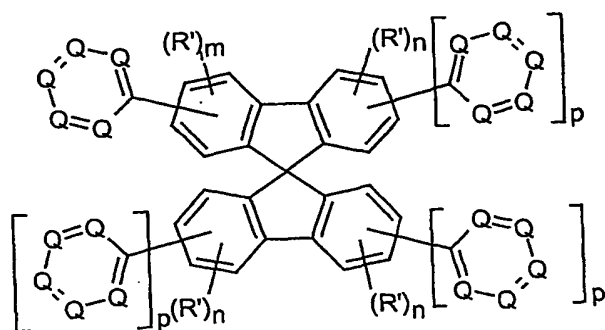
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lochinjektionsschicht und/oder eine Lochtransportschicht und/oder eine Elektroneninjectionsschicht und/oder eine Elektronentransportschicht enthalten ist.
3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht mindestens 50 % Verbindungen gemäß Formel (1) enthält.
4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht nur aus Verbindungen gemäß Formel (1) besteht.
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen gemäß Formel (1) ausgesucht sind aus den Gruppen der Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,5-Triazine.
6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen gemäß Formel (1) ausgesucht sind aus den Gruppen der 1,2,4-Triazine oder der 1,3,5-Triazine.
7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lochblockiermaterial mehr als eine Einheit gemäß Formel (1) enthält.

8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Moleküle des Lochblockiermaterials nicht planar aufgebaut sind.
9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass im Lochblockiermaterial mindestens ein Substituent R mindestens ein  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom enthält.
10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatom ein quartäres Kohlenstoffatom ist.
11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen gemäß Formel (1) in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirobifluorenderivat, ein 9,9-disubstituiertes Fluorenderivat, ein 6,6- und/oder 12,12-di- oder tetrasubstituiertes Indenofluorenderivat, ein Tetraarylmethanderivat oder ein Triptycenderivat enthalten ist.
12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen gemäß Formel (1) in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirobifluorenderivat enthalten ist.
13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1)  $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist.
14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt.
15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix für den phosphoreszierenden Emitter ausgewählt ist aus den Klassen der Carbazole, Ketone, Imine, Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Phosphinselenide, Phosphazene, Sulfone, Sulfoxide, Silane, polypodalen Metallkomplexe oder Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen.
16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende



Emitter eine Verbindung ist, die mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emitter mindestens ein Element enthält, ausgesucht aus den Elementen Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium.
18. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden.
19. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Trägertgasublimation beschichtet werden.
20. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren beschichtet werden.
21. Verwendung des Designs der elektronischen Vorrichtungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 für organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen, organische Solarzellen, organische Laserdioden oder Photorezeptoren.
22. Verbindungen gemäß Formel (2), enthaltend mindestens eine 9,9'-Spirobifluoreneinheit, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Triazineinheit an das 9,9'-Spirobifluoren gebunden ist,



Formel (2)

wobei R und R<sup>1</sup> dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 definiert und die weiteren Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der Maßgabe, dass drei Q für Stickstoff und zwei Q für CR stehen;

R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R oder F, Cl, Br, I, B(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn p = 1 ist;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

23. Verbindungen gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um 1,2,4-Triazin oder um 1,3,5-Triazin handelt.

24. Verbindungen gemäß Anspruch 22 und/oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole und Indizes gilt:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 10 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R' ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können, oder Br, I oder B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;

m ist bei jedem Auftreten gleich 0;

$n$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;  
die weiteren Symbole und Indizes sind wie oben unter Formel (1) und (2) definiert.

25. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Triazineinheiten vorhanden sind, die beide an dieselbe Fluoren-Untereinheit des Spirobifluorens gebunden sind.
26. Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 25.
27. Verwendung von Verbindungen, Polymeren oder Dendrimeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 26 in elektronischen Vorrichtungen.
28. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung, Polymer oder Dendrimer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 26.
29. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Leuchtdiode, eine organische Solarzelle, einen organischen Transistor, eine organische integrierte Schaltung, eine organische Laserdioden oder einen organischen Photorezeptor handelt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013314

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 H01L51/30 C07D251/24 C07D253/06 C07D239/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01L C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WU C C ET AL: "Highly bright blue organic light-emitting devices using spirobifluorene-cored conjugated compounds" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 81, no. 4, 22 July 2002 (2002-07-22), pages 577-579, XP012033022 ISSN: 0003-6951	1-21
A	the whole document ----- -/--	22,26-28

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents:**

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 2005

Date of mailing of the international search report

08/04/2005

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Bader, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013314

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FOURNIER, JEAN-HUGUES ET AL: "Molecular Tectonics. Porous Hydrogen-Bonded Networks Built from Derivatives of 9,9'-Spirobifluorene" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY ( 2004 ), 69(6), 1762-1775 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 13 September 2003 (2003-09-13), XP002322041 page 1765 - page 1767	22,23
X	US 6 352 791 B1 (FINK RALPH ET AL) 5 March 2002 (2002-03-05) column 10, line 50 - column 13, line 49	1-10, 13-21
X	US 6 229 012 B1 (HU NAN-XING ET AL) 8 May 2001 (2001-05-08) column 19, line 38 - line 55	1-10, 13-21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 07, 3 July 2003 (2003-07-03) -& JP 2003 086381 A (TORAY IND INC), 20 March 2003 (2003-03-20) abstract	1-10, 13-21
A	US 2002/034659 A1 (NISHI TAKESHI ET AL) 21 March 2002 (2002-03-21) the whole document	1,21,22, 26-28
A	DE 44 46 818 A1 (HOECHST AG, 65929 FRANKFURT, DE) 4 July 1996 (1996-07-04) page 38, line 50 - line 55	1,21,22, 26-28
P,X	WO 2004/077885 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC; HAYOZ, PASCAL; SCHAEFER, THOMAS;) 10 September 2004 (2004-09-10) page 16 - page 21	1-10, 13-21
X,P	EP 1 385 221 A (XEROX CORPORATION) 28 January 2004 (2004-01-28) examples 1-5	1-10, 13-21

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/013314

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.:      **Claims: 1-10, 13-21**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
**See additional Sheet ISA/210**
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## Continuation of II.2

Claims: 1-10, 13-21

The current claims 1-10 and 13-21 relate to a disproportionately large number of possible devices and methods, of which only a small portion are supported by the description (PCT Article 6) and/or can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5). In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of claims 1-29 that appear to be supported and disclosed in the above sense.

The search pertaining to claims 1-10 and 13-21 was limited to devices according to claim 1 and their use according to claim 21 where the compounds of formula 1 necessarily include the features of subclaims 11 and 12.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013314

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6352791	B1	05-03-2002	DE 19628719 A1 CN 1198254 A WO 9804007 A1 EP 0852069 A1 JP 11514143 T TW 399342 B	29-01-1998 04-11-1998 29-01-1998 08-07-1998 30-11-1999 21-07-2000
US 6229012	B1	08-05-2001	US 6057048 A	02-05-2000
JP 2003086381	A	20-03-2003	NONE	
US 2002034659	A1	21-03-2002	JP 2002075645 A	15-03-2002
DE 4446818	A1	04-07-1996	CN 1112951 A DE 59510315 D1 EP 0676461 A2 JP 7278537 A US 5840217 A	06-12-1995 19-09-2002 11-10-1995 24-10-1995 24-11-1998
WO 2004077885	A	10-09-2004	WO 2004077885 A2	10-09-2004
EP 1385221	A	28-01-2004	US 2004018380 A1 US 2004018383 A1 CN 1482691 A EP 1385221 A2 JP 2004063465 A	29-01-2004 29-01-2004 17-03-2004 28-01-2004 26-02-2004



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013314

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H01L51/30 C07D251/24 C07D253/06 C07D239/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H01L C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WU C C ET AL: "Highly bright blue organic light-emitting devices using spirobifluorene-cored conjugated compounds" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, Bd. 81, Nr. 4, 22. Juli 2002 (2002-07-22), Seiten 577-579, XP012033022 ISSN: 0003-6951	1-21
A	das ganze Dokument ----- -/-	22, 26-28

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/04/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bader, K

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FOURNIER, JEAN-HUGUES ET AL: "Molecular Tectonics. Porous Hydrogen-Bonded Networks Built from Derivatives of 9,9'-Spirobifluorene" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY ( 2004 ), 69(6), 1762-1775 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 13. September 2003 (2003-09-13), XP002322041 Seite 1765 - Seite 1767	22,23
X	US 6 352 791 B1 (FINK RALPH ET AL) 5. März 2002 (2002-03-05) Spalte 10, Zeile 50 - Spalte 13, Zeile 49	1-10, 13-21
X	US 6 229 012 B1 (HU NAN-XING ET AL) 8. Mai 2001 (2001-05-08) Spalte 19, Zeile 38 - Zeile 55	1-10, 13-21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 07, 3. Juli 2003 (2003-07-03) -& JP 2003 086381 A (TORAY IND INC), 20. März 2003 (2003-03-20) Zusammenfassung	1-10, 13-21
A	US 2002/034659 A1 (NISHI TAKESHI ET AL) 21. März 2002 (2002-03-21) das ganze Dokument	1,21,22, 26-28
A	DE 44 46 818 A1 (HOECHST AG, 65929 FRANKFURT, DE) 4. Juli 1996 (1996-07-04) Seite 38, Zeile 50 - Zeile 55	1,21,22, 26-28
P,X	WO 2004/077885 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC; HAYOZ, PASCAL; SCHAEFER, THOMAS;) 10. September 2004 (2004-09-10) Seite 16 - Seite 21	1-10, 13-21
X,P	EP 1 385 221 A (XEROX CORPORATION) 28. Januar 2004 (2004-01-28) Beispiele 1-5	1-10, 13-21

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013314

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6352791	B1	05-03-2002	DE 19628719 A1 29-01-1998
			CN 1198254 A 04-11-1998
			WO 9804007 A1 29-01-1998
			EP 0852069 A1 08-07-1998
			JP 11514143 T 30-11-1999
			TW 399342 B 21-07-2000
US 6229012	B1	08-05-2001	US 6057048 A 02-05-2000
JP 2003086381	A	20-03-2003	KEINE
US 2002034659	A1	21-03-2002	JP 2002075645 A 15-03-2002
DE 4446818	A1	04-07-1996	CN 1112951 A 06-12-1995
			DE 59510315 D1 19-09-2002
			EP 0676461 A2 11-10-1995
			JP 7278537 A 24-10-1995
			US 5840217 A 24-11-1998
WO 2004077885	A	10-09-2004	WO 2004077885 A2 10-09-2004
EP 1385221	A	28-01-2004	US 2004018380 A1 29-01-2004
			US 2004018383 A1 29-01-2004
			CN 1482691 A 17-03-2004
			EP 1385221 A2 28-01-2004
			JP 2004063465 A 26-02-2004

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/013314

### Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
  
2. ☒ Ansprüche Nr. 1-10, 13-21  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
  
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

### Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
  
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-10,13-21

Die geltenden Patentansprüche 1-10,13-21 beziehen sich auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Vorrichtungen und Verfahren, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Artikels 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Artikels 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche 1-29 gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen.

Die Recherche für Ansprüche 1-10, 13-21 wurde auf Vorrichtungen lt Anspruch 1 und ihre Verwendung lt. Anspruch 21 beschränkt, wobei die Verbindungen der Formel 1 notwendig der Merkmale aus Unter-Ansprüchen 11 und 12 enthalten.

Ansprüche 22-29 sind vollständig recherchiert.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.